

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

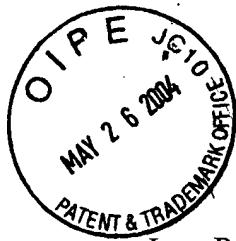
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



ifw
P/2850-93

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of
Mineaki MATSUMOTO et al.
Serial No.: 10/779,309
Filed: February 13, 2004

New York, New York
Date: May 24, 2004
Group Art Unit: ---
Examiner: ---

For: **THERMAL BARRIER COATING SYSTEM METHOD OF MANUFACTURING
THE SAME**

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Arlington, VA 22313-1450

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Sir:

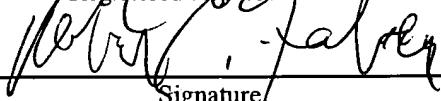
In accordance with 35 U.S.C. §119, Applicants confirm the prior request for priority under the International Convention and submits herewith the following documents in support of the claim:

Certified Japanese Application No.
2003-038867, filed February 17, 2003

Certified Japanese Application No.
2004-029407, filed February 5, 2004

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage as First Class Mail in an envelope addressed to: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Arlington, VA 22313-1450, on May 24, 2004:

Robert C. Faber
Name of applicant, assignee or
Registered Representative



Signature

May 24, 2004
Date of Signature

RCF:mjb
Enclosure

Respectfully submitted,



Robert C. Faber
Registration No.: 24,322
OSTROLENK, FABER, GERB & SOFFEN, LLP
1180 Avenue of the Americas
New York, New York 10036-8403
Telephone: (212) 382-0700

OSP/5369 ~ 15370
15369 2/2

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2004年 2月 5日

出願番号 Application Number: 特願 2004-029407

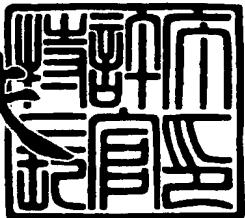
[ST. 10/C]: [JP 2004-029407]

出願人 Applicant(s): 財団法人ファインセラミックスセンター
石川島播磨重工業株式会社

2004年 2月 23日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 J15741B1
【提出日】 平成16年 2月 5日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C23C 24/00
【発明者】
【住所又は居所】 愛知県名古屋市熱田区六野 2 丁目 4 番 1 号 財団法人ファインセラミックスセンター内
【氏名】 松本 峰明
【発明者】
【住所又は居所】 愛知県名古屋市熱田区六野 2 丁目 4 番 1 号 財団法人ファインセラミックスセンター内
【氏名】 山口 哲央
【発明者】
【住所又は居所】 愛知県名古屋市熱田区六野 2 丁目 4 番 1 号 財団法人ファインセラミックスセンター内
【氏名】 木村 和成
【発明者】
【住所又は居所】 愛知県名古屋市熱田区六野 2 丁目 4 番 1 号 財団法人ファインセラミックスセンター内
【氏名】 松原 秀彰
【発明者】
【住所又は居所】 愛知県名古屋市熱田区六野 2 丁目 4 番 1 号 財団法人ファインセラミックスセンター内
【氏名】 松永 康夫
【発明者】
【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号 石川島播磨重工業株式会社内
【氏名】 松本 晃一
【発明者】
【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号 石川島播磨重工業株式会社内
【氏名】 茂垣 康弘
【発明者】
【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号 石川島播磨重工業株式会社内
【氏名】 荒木 隆人
【特許出願人】
【識別番号】 000173522
【氏名又は名称】 財団法人ファインセラミックスセンター
【特許出願人】
【識別番号】 000000099
【氏名又は名称】 石川島播磨重工業株式会社
【代理人】
【識別番号】 100064908
【弁理士】
【氏名又は名称】 志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】 100089037

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邊 隆

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2003- 38867

【出願日】 平成15年 2月17日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008707

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9001603

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

金属基材表面に金属結合層を介して、電子ビーム物理蒸着法（EB-PVD）によってセラミックス遮熱層を形成した遮熱コーティング部材において、上記セラミックス遮熱層が、安定化剤を含有する安定化ジルコニア（ ZrO_2 ）の柱状組織を有するとともに、酸化ランタン（ La_2O_3 ）を0.1～10mol%含有することを特徴とする遮熱コーティング部材。

【請求項2】

金属基材表面に金属結合層を介して、電子ビーム物理蒸着法（EB-PVD）によってセラミックス遮熱層を形成した遮熱コーティング部材において、上記セラミックス遮熱層が、安定化剤を含有する安定化ジルコニアーハフニア（ ZrO_2-HfO_2 ）固溶体の柱状組織を有するとともに、酸化ランタン（ La_2O_3 ）を0.1～10mol%含有することを特徴とする遮熱コーティング部材。

【請求項3】

前記セラミックス遮熱層に含有される安定化剤が、酸化イットリウム（ Y_2O_3 ）、酸化エルビウム（ Er_2O_3 ）、酸化ガドリニウム（ Gd_2O_3 ）、酸化イッタルビウム（ Yb_2O_3 ）、酸化ネオジム（ Nd_2O_3 ）、酸化プラセオジム（ Pr_2O_3 ）、酸化セリウム（ CeO_2 ）および酸化スカンジウム（ Sc_2O_3 ）から成る群より選択される少なくとも1種の酸化物であることを特徴とする請求項1又は2に記載の遮熱コーティング部材。

【請求項4】

前記セラミックス遮熱層の組成を、一般式： $(Zr_{\alpha}Hf_{1-\alpha})O_2 - \beta mol\% (M_2O_3) - \gamma mol\% (La_2O_3)$ で表したとき（但し、Mは安定化剤を構成する元素で、Y、Er、Gd、Yb、Ce、Nd、PrおよびScから選択される少なくとも1種の元素であり、 α 、 β 、 γ は係数である）、係数 α 、 β 、 γ が関係式 $0.05 < \alpha < 1$ 、 $3 \leq \beta \leq 15$ 、 $0.1 \leq \gamma \leq 10$ をそれぞれ満足することを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の遮熱コーティング部材。

【請求項5】

前記セラミックス遮熱層は金属基材の表面に対して、垂直に延びる複数の、（100）もしくは（001）の面方向に配向性を有した柱状晶から構成され、この柱状晶粒の表面には、薄板状あるいは棒状のサブグレインが配列され、またこの柱状晶内にはナノサイズの気孔（ナノポア）が形成され、上記セラミックス遮熱層の気孔率が10～50体積%であり、これらの結晶配列および気孔形態により上記セラミックス遮熱層の熱伝導率を低減するように構成したことを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載の遮熱コーティング部材。

【請求項6】

前記金属結合層が、MCrAlY合金（但し、MはNi、Co、Feおよびそれらの合金から選択される少なくとも1種の金属）または白金アルミナイトから成ることを特徴とする請求項1から5のいずれかに記載の遮熱コーティング部材。

【請求項7】

前記金属結合層を介して前記セラミックス遮熱層が形成される金属基材が、ガスタービン部品であることを、特徴とする請求項1から6のいずれかに記載の遮熱コーティング部材。

【請求項8】

前記ガスタービン部品が、タービン静翼、タービン動翼、又は燃焼器部品であることを特徴とする請求項7に記載の遮熱コーティング部材。

【請求項9】

金属基材表面に金属結合層を介して、セラミックス遮熱層を一体に形成した遮熱コーティング部材の製造方法において、金属基材表面に金属結合層を形成した後に、電子ビーム物理蒸着法（EB-PVD）によって安定化 ZrO_2 蒸着材と La 系複合酸化物蒸着材と

の2種類の原料を同時に溶融させ、この混合蒸気を上記金属結合層表面に蒸着させることにより上記セラミックス遮熱層を形成することを特徴とする遮熱コーティング部材の製造方法。

【請求項10】

金属基材表面に金属結合層を介して、セラミックス遮熱層を一体に形成した遮熱コーティング部材の製造方法において、金属基材表面に金属結合層を形成した後に、電子ビーム物理蒸着法（EB-PVD）によって安定化ZrO₂－HfO₂とLa系複合酸化物蒸着材との2種類の原料を同時に溶融させ、この混合蒸気を上記金属結合層表面に蒸着させることにより上記セラミックス遮熱層を形成することを特徴とする遮熱コーティング部材の製造方法。

【請求項11】

金属基材表面に金属結合層を介して、セラミックス遮熱層を一体に形成した遮熱コーティング部材の製造方法において、金属基材表面に金属結合層を形成した後に、安定化ZrO₂に、La₂O₃を添加した複合酸化物蒸着材を電子ビーム物理蒸着法（EB-PVD）によって溶融させ、この原料蒸気を上記金属結合層表面に蒸着させることにより上記セラミックス遮熱層を形成することを特徴とする遮熱コーティング部材の製造方法。

【請求項12】

金属基材表面に金属結合層を介して、セラミックス遮熱層を一体に形成した遮熱コーティング部材の製造方法において、金属基材表面に金属結合層を形成した後に、安定化ZrO₂－HfO₂に、La₂O₃を添加した複合酸化物蒸着材を電子ビーム物理蒸着法（EB-PVD）によって溶融させ、この原料蒸気を上記金属結合層表面に蒸着させることにより上記セラミックス遮熱層を形成することを特徴とする遮熱コーティング部材の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】遮熱コーティング部材およびその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は低熱伝導性遮熱コーティング部材およびその製造方法に係り、特にセラミックス遮熱層が低熱伝導化されており、金属基材の温度を効果的に低下させることができあり、ガスタービン部品、燃焼機器部品やジェットエンジン部品などの高温部材として適用された場合において、長期間にわたって優れた耐熱性および耐久性を発揮することが可能な低熱伝導性の遮熱コーティング部材およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

化石燃料の燃焼に伴う炭酸ガスの放出による地球温暖化を防止する観点や省資源による経済性の向上という観点から、ガスタービンやジェットエンジンなどの原動機においては熱効率のさらなる向上が求められており、精力的な研究開発が進められている。例えばガスタービン発電設備においては、運転温度を高めて燃焼機出口ガス温度が高いほど発電効率が向上することが知られており、その高温度運転を可能にするため、耐熱性が高い金属材料の研究開発が継続されている。

【0003】

上記耐熱性金属材料の耐久性（信頼性）を向上させるために、まず金属材料自体の耐熱性を向上させる研究が実施されてきた。例えば、既に高温部品用構造材料としてNi基合金、Co基合金またはFe基合金等から成る耐熱超合金の研究開発が進んでおり、実用化されているものも多い。

【0004】

しかしながら、従来の超合金のみから成る高温部材では、融点が十分に高いものが得られず、高温度域において軟化や再結晶による強度低下が発生し易いことから、1000°C以上の高温度領域では使用できないといった致命的な制約があった。

そこで、上記制約の改善策として、遮熱コーティング（TBC: Thermal Barrier Coating）を用いた技術が開発され、一部で実用化されている。この遮熱コーティングは、熱伝導率が低い酸化物系セラミック層を金属基材表面に形成することにより、熱を遮断し金属基材の温度上昇を防止する機能を有する。

【0005】

図2は上記遮熱コーティング（TBC）を形成した従来の耐熱構造部材の構造例を示す断面図である。図2に示す遮熱コーティング部材は、一般的にNi、CoまたはFeを主成分とする超合金等からなる金属基材1と、この金属基材1表面上に形成される、耐食性および耐酸化性に優れたMCrAlY（但しMはNi、Co、Feの少なくとも1種）合金や白金アルミナイト等から成る金属結合層2と、Y₂O₃安定化ZrO₂等のセラミックスを主成分とするセラミックス遮熱層（遮熱コーティング層）3とを備えて三層構造に構成される。これらの層は、プラズマ溶射法によって施工されるのが一般的である。

そして上記セラミックス遮熱層3の遮熱効果により金属基材1の温度上昇が抑制されるという作用効果が得られる。また、上記金属結合層2は、金属基材1とセラミックス遮熱層3との間に発生する熱応力を低減し、さらに金属基材1の腐食を防止し酸化を抑制する効果をも発揮する。

【0006】

しかしながら、従来の遮熱コーティング層を形成した高温部材（耐熱構造部材）では、セラミックス遮熱層の割れや剥離が発生し易く高温部材の耐久性や信頼性が低い問題点があった。このセラミックス遮熱層の割れや剥離は、セラミックス遮熱層と金属結合層との熱膨張差や、セラミックス遮熱層の焼結や変態、さらに金属結合層の酸化による体積膨張などによって発生するものと考えられている。

一旦、セラミックス遮熱層に割れや剥離が生じると遮熱特性が急激に低下するために、金属基材の急激な温度上昇を招き、その結果、最悪の場合には金属基材が溶融したり、破

壞したりする可能性が高まる危険性があった。このような危険性は、機器運転上、回避すべき問題である。

【0007】

近年、従来のプラズマ溶射法に代わる新しいセラミックス遮熱層の製膜法として、電子ビーム物理蒸着法（EB-PVD）が注目されている。EB-PVD法によって合成されたセラミックス遮熱層は縦割れを多く含む柱状組織となり、その縦割れ部の変形によって熱応力を緩和することができるため、耐熱衝撃性が格段に向上する。

しかしながら、EB-PVD法で合成されたセラミックス遮熱層は、プラズマ溶射法で合成された従来のセラミックス遮熱層よりも熱伝導率が高く、遮熱効果に劣るという問題点があった。遮熱効果が低い場合、金属基材の温度が上昇し、酸化が加速されてコーティング膜の剥離が起こる可能性が高くなる。したがって、EB-PVD膜での低熱伝導化がさらなる遮熱コーティングの特性向上につながると考えられる。

【0008】

上記セラミックス遮熱層の低熱伝導化に関する知見としては、柱状組織内に複数の層を設けることが採用されている（例えば、特許文献1参照）。また柱状組織の配向を制御してジグザグ状にすることが報告されている（例えば、特許文献2参照）。さらに、従来の部分安定化 ZrO_2 に代わる $Gd_2Zr_2O_7$ などの低熱伝導物質をセラミックス遮熱層の構成材として用いるという技術報告もある（例えば、特許文献3参照）。

【特許文献1】特開平11-256304号公報（第1頁、図1～図6）

【特許文献2】米国特許第6455173（B1）号明細書（第1頁、図2～図3）

【特許文献3】米国特許第6258467号明細書（第1頁、図2）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、上記特許文献1に示すように、柱状組織内に複数の層を設けるべく、セラミックス遮熱層の組織を制御したり、または上記特許文献2に示すように、柱状組織の配向を制御してジグザグ状に形成したりするためには、特殊な蒸着装置や手法が必須であり、設備費、製造コストおよび装置の運転コストが高騰する等の難点があるため、現実的ではなかった。また、そのような手法によって低熱伝導化しても、高温で焼結が起こり、低熱伝導化に有効なナノポアやギャップが消滅し、熱伝導率が上昇してしまうといった問題点があった。

【0010】

また、上記特許文献3に示すように、従来の安定化 ZrO_2 に代わる物質として $Gd_2Zr_2O_7$ などの低熱伝導性物質をセラミックス遮熱層の構成材として用いた場合には、それらの低熱伝導性物質が耐エロージョン性などの機械的特性に劣るといった問題点があり、低熱伝導化に関しては今まで有効な手段は未だに確立されていない。特に上記遮熱コーティング部材をガスタービンやジェットエンジンなどの高温部材として適用した場合にセラミックス遮熱層の剥離が起こると、遮熱特性が急激に低下して金属基材の温度の急激な上昇を招き、部材が溶融したり、破壊したりするため、機器運転上の重要な障害となる問題点があった。

【0011】

なお、実際のガスタービン部品、例えばタービン翼では、翼面にΦ1程度の冷却用ガス孔を設けて翼内部から主流へ冷却ガスを噴出して部品の温度上昇を抑制している。遮熱層を溶射で形成した場合は、この冷却孔が溶射材で塞がれてしまうため、コーティング後に再度冷却孔をあけ直すなどの措置が必要であった。一方、従来の材料にEB-PVDプロセスを適用して遮熱層を形成した場合は、冷却孔は完全には塞がれないものの、開口部周囲にコーティング材が付着するため、冷却ガス量が低減し、十分な冷却特性が得られないという問題があった。

【0012】

本発明は上記従来の問題点を解決するためになされたものであり、特にガスタービンや

ジェットエンジンなどの高温部材に適用された場合においても、E B - P V D法で合成されたセラミックス遮熱層の低熱伝導化により遮熱性能を高めるとともに焼結による劣化を抑制し、長期間にわたって優れた耐熱性および耐久性を発揮する遮熱コーティング部材およびその製造方法を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者らは、上記目的を達成するために、種々の組成及び構造を有するセラミックス遮熱層を形成して遮熱コーティング部材を調製し、各セラミックス遮熱層の組成および構造が、熱伝導率に及ぼす影響を比較検討した。その結果、特にセラミックス遮熱層が、0.1～20mol%のランタン (La) を含む場合、好ましくは、0.1～10mol%の酸化ランタン (La₂O₃) を含む場合に、セラミックス遮熱層が効果的に低熱伝導化し、耐熱性および耐久性に優れた遮熱コーティング部材が得られるという知見を得た。本発明は上記知見に基づいて完成されたものである。

【0014】

すなわち、本発明に係る遮熱コーティング部材は、金属基材表面に金属結合層を介して、電子ビーム物理蒸着法 (E B - P V D) によってセラミックス遮熱層を形成した遮熱コーティング部材において、上記セラミックス遮熱層が、安定化剤を含有する安定化ジルコニア (ZrO₂) の柱状組織を有するとともに、ランタン (La) を0.1～20mol%、好ましくは酸化ランタン (La₂O₃) を0.1～10mol%含有することを特徴とする。

【0015】

酸化ランタン (La₂O₃) は、セラミックス遮熱層の焼結を抑制し、かつ熱伝導率を低下させるために含有される成分であり、0.1～10mol%の割合で含有される。この含有量が0.1mol%未満の場合には上記熱伝導率の低減効果が少ない一方、10mol%を超えるように過量に添加しても上記熱伝導率の低減効果は飽和してしまうとともに、耐熱衝撃性に乏しいパイロクロア相 (La₂Zr₂O₇) が多く生成する可能性が高くなる。

【0016】

また本発明の遮熱コーティング部材としては、金属基材表面に金属結合層を介して、電子ビーム物理蒸着法 (E B - P V D) によってセラミックス遮熱層を形成した遮熱コーティング部材において、上記セラミックス遮熱層が、安定化剤を含有する安定化ジルコニア-ハフニア (ZrO₂-HfO₂) 固溶体の柱状組織を有するとともに、酸化ランタン (La₂O₃) を0.1～10mol%含有することを特徴とする構成も適用できる。

【0017】

HfO₂ は ZrO₂ と全率固溶体を形成する。HfO₂ は融点が高いため、含有量が多いほど耐熱性が向上するが、含有量が多いとセラミックス遮熱層の熱膨張係数を低下させて耐熱衝撃性を劣化させる。好ましい Hf/Zr 比は 0.5 以下である。

【0018】

また、前記セラミックス遮熱層に含有される安定化剤としては、酸化イットリウム (Y₂O₃)、酸化エルビウム (Er₂O₃)、酸化ガドリニウム (Gd₂O₃)、酸化イットルビウム (Yb₂O₃)、酸化ネオジム (Nd₂O₃)、酸化プラセオジム (Pr₂O₃)、酸化セリウム (CeO₂) および酸化スカンジウム (Sc₂O₃) から成る群より選択されるいずれか、もしくはこれらを組み合わせた酸化物であることが好ましい。より好ましい酸化物は Y₂O₃、Gd₂O₃、Er₂O₃ である。

【0019】

上記安定化剤 M₂O₃ (M は Y、Er、Gd、Yb、Nd、Pr、Ce、Sc の少なくとも一種) の添加量は、3～15mol% の範囲が好適であり、この範囲において相安定性に優れた ZrO₂ もしくは ZrO₂-HfO₂ 固溶体が得られる。

この安定化剤を含む ZrO₂ もしくは ZrO₂-HfO₂ 固溶体と、La₂O₃ とから成る遮熱コーティング層の組成は、「(ZrxHf_{1-x})O₂ - 3～15mol%M₂

O_3 (MはY、Er、Gd、Yb、Ce、Nd、Pr、Scの少なくとも一種) - 0.05 ~ 1.0 mol% La₂O₃」で表され、これを一般式で表すと下記の通りとなる。

すなわち、上記セラミックス遮熱層の組成を一般式：(Zr_αHf_{1-α})O₂ - β mol% (M₂O₃) - γ mol% (La₂O₃) で表したとき（但し、Mは安定化剤を構成する元素で、Y、Er、Gd、Yb、Ce、Nd、PrおよびScから選択される少なくとも1種の元素であり、α、β、γは係数である）、係数α、β、γ、δが関係式 $0.05 < \alpha < 1$ 、 $3 \leq \beta \leq 15$ 、 $0.1 \leq \gamma \leq 10$ をそれぞれ満足する。

上記各関係式を満足するように、安定化剤、ZrO₂、HfO₂およびLa₂O₃量を調整してセラミックス遮熱層を形成したときに、熱伝導率が低く、かつ耐焼結性、相安定性に優れる遮熱コーティング部材が得られる。

【0020】

さらに、本発明に係る遮熱コーティング部材は、金属基材表面に金属結合層を介して、セラミックス遮熱層を形成した遮熱コーティング部材において、セラミックス遮熱層が金属基材の表面に対して垂直に延びる複数の柱状晶を有することを特徴とする。また、前記柱状晶は、基材に対して(100)もしくは(001)の面方向に配向性を有することを特徴とする。さらに前記柱状晶には、微細な薄板状もしくは棒状突起、あるいはこれらを組み合わせた構造（サブグレイン）が表面に形成される（羽毛状構造）とともに、内部には複数の100nm以下の微小な気孔が分散した構造を有するものとする。また、前記セラミックス遮熱層において、柱状晶間の空隙、柱状晶表面の突起（サブグレイン）間の微細空隙、柱状晶に内包される気孔などを合計したセラミックス遮熱層に含まれる気孔の体積分率は10%から50%であることが好ましい。気孔率が10%未満の場合には、セラミックス遮熱層の熱伝導率の低減効果が充分ではない。一方、気孔率が50%を超えるよう過大になると、セラミックス遮熱層の構造強度が低下してしまう。したがって、気孔率は10~50%の範囲であることが好ましいが、より好ましくは20~40%の範囲である。上記気孔率は、セラミックス遮熱層の断面組織についての拡大顕微鏡写真の画像解析によって測定できる。

【0021】

さらに上記遮熱コーティング部材において、前記金属結合層が、MCrAlY合金（但し、MはNi、Co、Feおよびそれらの合金から選択される少なくとも1種の金属）または白金アルミナイトから成ることが好ましい。

【0022】

本発明の遮熱コーティング部材は、前記金属結合層を介して前記セラミックス遮熱層が形成される金属基材が、ガスタービン部品であることを、特徴とする。またこの遮熱コーティング部材では、前記ガスタービン部品が、タービン静翼、タービン動翼、又は燃焼器部品であることが好ましい。すなわち本発明によれば、タービン翼や燃焼器部品等のガスタービン部品（ガスタービンエンジン部品）に用いて好適な遮熱コーティング部材が提供される。

【0023】

本発明に係る遮熱コーティング部材の製造方法は、金属基材表面に金属結合層を介して、セラミックス遮熱層を一体に形成した遮熱コーティング部材の製造方法において、金属基材表面に金属結合層を形成した後に、電子ビーム物理蒸着法（EB-PVD）によって安定化ZrO₂蒸着材とLa系複合酸化物蒸着材との2種類の原料を同時に溶融させ、この混合蒸気を上記金属結合層表面に蒸着させることにより上記セラミックス遮熱層を形成することを特徴とする。

【0024】

また本発明に係る遮熱コーティング部材の製造方法としては、金属基材表面に金属結合層を介して、セラミックス遮熱層を一体に形成した遮熱コーティング部材の製造方法において、金属基材表面に金属結合層を形成した後に、電子ビーム物理蒸着法（EB-PVD）によって安定化ZrO₂-HfO₂とLa系複合酸化物蒸着材との2種類の原料を同時に溶融させ、この混合蒸気を上記金属結合層表面に蒸着させることにより上記セラミック

ス遮熱層を形成することを特徴とする。

上記した各製造方法において、La系複合酸化物としては、Laを含む酸化物であれば問題なく適用できるが、より好ましくはLa₂Zr₂O₇、La₂Hf₂O₇である。

【0025】

本発明に係る遮熱コーティング部材の他の製造方法は、金属基材表面に金属結合層を介して、セラミックス遮熱層を一体に形成した遮熱コーティング部材の製造方法において、金属基材表面に金属結合層を形成した後に、安定化ZrO₂に、La₂O₃を添加した複合酸化物蒸着材を電子ビーム物理蒸着法（EB-PVD）によって溶融させ、この原料蒸気を上記金属結合層表面に蒸着させることにより上記セラミックス遮熱層を形成することを特徴とする。

【0026】

また本発明に係る遮熱コーティング部材の製造方法としては、金属基材表面に金属結合層を介して、セラミックス遮熱層を一体に形成した遮熱コーティング部材の製造方法において、金属基材表面に金属結合層を形成した後に、安定化ZrO₂-HfO₂に、La₂O₃を添加した複合酸化物蒸着材を電子ビーム物理蒸着法（EB-PVD）によって溶融させ、この原料蒸気を上記金属結合層表面に蒸着させることにより上記セラミックス遮熱層を形成することを特徴とする製造方法も適用できる。

【発明の効果】

【0027】

以上説明の通り、本発明に係る低熱伝導性遮熱コーティング部材およびその製造方法によれば、セラミックス遮熱層が、安定化剤を含有するZrO₂もしくはZrO₂-HfO₂の柱状組織からなり、さらにLa₂O₃を所定量含有しているため、遮熱コーティング層の熱伝導率を効果的に低減することが可能であり、さらに焼結を抑制し、高温における熱伝導率の上昇も抑制することができる。したがって、金属基材の温度を低下させて酸化を抑制することを可能とし、遮熱コーティング部材の遮熱性能および耐久性を飛躍的に高めることができる。よって、本発明の遮熱コーティング部材をガスタービン部品やジェットエンジン部品などの高温用部材に適用した場合には、これらの高温用部材の長寿命化による性能向上が図れるとともに、高温用部材を使用した機器の信頼性および耐久性を飛躍的に改善することが可能になる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

以下、本発明の実施形態について添付図面を参照してより具体的に説明する。なお本発明は以下に示す実施形態に何ら限定されるものではなく、適宜変更して実施することが可能である。

【0029】

本発明に係る遮熱コーティング部材は、例えば図1に示すような三層構造を有するよう構成される。まず、第1層としての金属基材1を被覆するように、第2層としての金属結合層2が形成される。この金属結合層2はMCrAlY合金（但し、MはNi、Co、Feまたはそれらの元素を組み合わせた合金）もしくは白金アルミナイトから成る。この金属結合層2表面上に遮熱コーティング層（セラミックス遮熱層）3が形成され、このセラミックス遮熱層3は安定化ZrO₂もしくは安定化ZrO₂-HfO₂により構成されるとともに、La₂O₃を0.1～10mol%含むものとなっている。

【0030】

上記金属基材1は、特に限定されるものではないが、一般にガスタービン翼や燃焼器の構成材として使用されるインコネル738等のNi基超合金やMarM509等のCo合金、さらにはステンレス鋼などの耐熱合金が広く適用できる。

【0031】

また金属結合層2は金属基材1と遮熱コーティング層3とを強固に接合する一方、金属基材1と遮熱コーティング層3との熱膨張差を吸収して両者間に発生する熱応力を緩和させる作用を發揮する。この金属結合層2を構成する材料としては、特に金属基材1および

遮熱コーティング層3に対する耐食性、耐酸化性、および耐熱性が良好な観点から、M C r A l Y合金（但しMはN i、C o、F eの少なくとも1種の金属）または白金アルミナイトからなる金属結合層2が好ましい。

【0032】

この金属結合層2を上記M C r A l Y合金から形成する場合は、減圧プラズマ溶射法などの溶射技術または物理蒸着法（P V D）等によって上記合金成分を金属基材1表面上に成膜施工して形成される。一方、白金アルミナイトから形成する場合には、P tめっきを施工後、A lの拡散処理によって金属基材1表面上に白金アルミナイトから成る金属結合層2が形成される。

【0033】

上記金属結合層2の成膜厚さは50～200 μ mの範囲が好適である。この金属結合層2の厚さが50 μ m未満の場合には、熱応力の緩和作用が不十分となる。一方、上記成膜厚さが200 μ mを超えるように過大にしても、上記効果は飽和し成膜時間が延びることになる。そのため、上記金属結合層2の成膜厚さは50～200 μ mの範囲に設定されるが、50～120 μ mの範囲がより好ましい。

【0034】

上記金属結合層2の表面上に、遮熱コーティング層3が形成される。遮熱コーティング層は、厚さに比例して遮熱効果が大きくなるが、厚さが過大になると剥離を生じやすくなり、逆に薄いと遮熱効果が低くなるため、その厚さは50～800 μ mの範囲とすることが好適である。より好ましい厚さの範囲は100～500 μ mである。

【0035】

上記構成に係る低熱伝導性遮熱コーティング部材およびその製造方法によれば、セラミックス遮熱層が、安定化剤を含有するZ r O₂またはZ r O₂－H f O₂固溶体の柱状組織からなり、さらにL a₂O₃を所定量含有しているため、遮熱コーティング層の熱伝導率を効果的に低減することが可能であり、金属基材の温度を低下させて酸化を抑制することを可能とし、遮熱コーティング部材の遮熱性能および耐久性を飛躍的に高めることができる。したがって、本発明の遮熱コーティング部材をガスタービン部品やジェットエンジン部品などの高温用部材に適用した場合には、これらの高温用部材の長寿命化による性能向上が図れるとともに、高温用部材を使用した機器の信頼性および耐久性を飛躍的に改善することが可能になる。

【実施例】

【0036】

（実施例1）

実施例1として、超合金（H S - 1 8 8）から成る平板状の金属基材3表面に減圧プラズマ溶射によってN i C o C r A l Y合金から成る金属結合層2を厚さが100 μ mとなるように施工した後、さらに、金属結合層2の表面上に、L a₂O₃を5m o l %含有するZ r O₂－4m o l % (7mass%) Y₂O₃蒸着材を原料とし、電子ビーム物理蒸着法（E B - P V D法）によって厚さが約300 μ m、(001)方向に配向性を有する気孔率約25%の遮熱コーティング層3を形成することにより、図1に示すような構造を有する実施例1に係る遮熱コーティング部材を製造した。

【0037】

（実施例2）

実施例2として、実施例1で使用したものと同様の金属基材1表面に減圧プラズマ溶射によってN i C o C r A l Y合金から成る金属結合層2を厚さが100 μ mとなるように施工した後、さらに、金属結合層2の表面上に、L a₂O₃を5m o l %含有する（Z r_{0.75}H f_{0.25}）O₂－4m o l % (7mass%) Y₂O₃蒸着材を原料とし、E B - P V D法によって厚さが約300 μ m、(001)方向に配向性を有する気孔率約25%の遮熱コーティング層3を形成することにより実施例2に係る遮熱コーティング部材を製造した。

【0038】

(実施例3)

実施例3として、実施例1で使用したものと同様の金属基材1表面に減圧プラズマ溶射によってNiCoCrAlY合金から成る金属結合層2を厚さが100μmとなるように施工した後、さらに、金属結合層2の表面上に、La₂O₃を5mol%含有する(Zr_{0.5}Hf_{0.5})O₂–4mol% (7mass%) Y₂O₃蒸着材を原料とし、EB–PVD法によって厚さが約300μm、(001)方向に配向性を有する気孔率約25%の遮熱コーティング層3を形成することにより実施例3に係る遮熱コーティング部材を製造した。

【0039】

(実施例4)

実施例4として、実施例1で使用したものと同様の金属基材1表面に減圧プラズマ溶射によってNiCoCrAlY合金から成る金属結合層2を、厚さが100μmとなるように施工した後、さらに、金属結合層2の表面上に、La₂O₃を5mol%含有する(Zr_{0.25}Hf_{0.75})O₂–4mol% (7mass%) Y₂O₃蒸着材を原料とし、EB–PVD法によって厚さが約300μm、(001)方向に配向性を有する気孔率約25%の遮熱コーティング層3を形成することにより実施例4に係る遮熱コーティング部材を製造した。

【0040】

(実施例5)

実施例5として、超合金(HS-188)から成る平板状の金属基材1表面に減圧プラズマ溶射によってNiCoCrAlY合金から成る金属結合層2を厚さが100μmとなるように施工した後、さらに、金属結合層2の表面上に、La₂O₃を2mol%含有するZrO₂–4mol% (7mass%) Y₂O₃蒸着材を原料とし、電子ビーム物理蒸着法(EB–PVD法)によって厚さが約300μm、(001)方向に配向性を有する気孔率約25%の遮熱コーティング層3を形成することにより、図1に示すような構造を有する実施例1に係る遮熱コーティング部材を製造した。

【0041】

(実施例6)

実施例6として、超合金(HS-188)から成る平板状の金属基材1表面に減圧プラズマ溶射によってNiCoCrAlY合金から成る金属結合層2を厚さが100μmとなるように施工した後、さらに、金属結合層2の表面上に、La₂O₃を10mol%含有するZrO₂–4mol% (7mass%) Y₂O₃蒸着材を原料とし、電子ビーム物理蒸着法(EB–PVD法)によって厚さが約300μm、(001)方向に配向性を有する気孔率約25%の遮熱コーティング層3を形成することにより、図1に示すような構造を有する実施例1に係る遮熱コーティング部材を製造した。

【0042】

(実施例7)

実施例7として、実施例1で使用したものと同様の金属基材1表面に減圧プラズマ溶射によってNiCoCrAlY合金から成る金属結合層2を厚さが100μmとなるように施工した後、さらに、金属結合層2の表面上に、ZrO₂–4mol% (7mass%) Y₂O₃蒸着材とLa₂Zr₂O₇蒸着材との2種類の蒸着材を原料とし、EB–PVD法によって厚さが約300μm、(001)方向に配向性を有する気孔率約25%の遮熱コーティング層3を形成することにより実施例7に係る遮熱コーティング部材を製造した。

【0043】

(実施例8)

実施例8として、実施例1で使用したものと同様の金属基材1表面に減圧プラズマ溶射によってNiCoCrAlY合金から成る金属結合層2を厚さが100μmとなるように施工した後、さらに、金属結合層2の表面上に、La₂O₃を5mol%含有するZrO₂–4mol% (7mass%) Er₂O₃蒸着材を原料とし、EB–PVD法によって

厚さが約300μm、(001)方向に配向性を有する気孔率約25%の遮熱コーティング層1を形成することにより実施例8に係る遮熱コーティング部材を製造した。

【0044】

(比較例1)

一方、比較例1として、実施例1で使用したものと同様の金属基材1表面に減圧プラズマ溶射によってNiCoCrAlY合金から成る金属結合層2を厚さが100μmとなるように施工した後、さらに、この金属結合層2の表面上に、La成分を含有しないZrO₂—4mol% (7mass%) Y₂O₃蒸着材を原料としEB-PVD法によって厚さが約300μm、(001)方向に配向性を有する気孔率約25%の遮熱コーティング層3を形成することにより比較例1に係る遮熱コーティング部材を製造した。

【0045】

(比較例2)

また、比較例2として、実施例1で使用したものと同様の金属基材1表面に減圧プラズマ溶射によってNiCoCrAlY合金から成る金属結合層2を厚さが100μmとなるように施工した後、さらに、この金属結合層2の表面上に、La成分を含有しないZrO₂—4mol% (7mass%) Y₂O₃粉末を原料とし、大気プラズマ溶射法 (APS) によって厚さが約300μm、気孔率約20%の遮熱コーティング層3を形成することにより比較例2に係る遮熱コーティング部材を製造した。

【0046】

(比較例3)

比較例3として、超合金 (HS-188) から成る平板状の金属基材1表面に減圧プラズマ溶射によってNiCoCrAlY合金から成る金属結合層2を厚さが100μmとなるように施工した後、さらに、金属結合層2の表面上に、La₂O₃を15mol%含有するZrO₂—4mol% (7mass%) Y₂O₃蒸着材を原料とし、電子ビーム物理蒸着法 (EB-PVD法) によって厚さが約300μm、(001)方向に配向性を有する気孔率約25%の遮熱コーティング層3を形成することにより、図1に示すような構造を有する比較例3に係る遮熱コーティング部材を製造した。

【0047】

(比較例4)

比較例4として、超合金 (HS-188) から成る平板状の金属基材1表面に減圧プラズマ溶射によってNiCoCrAlY合金から成る金属結合層2を厚さが100μmとなるように施工した後、さらに、金属結合層2の表面上に、La₂O₃を5mol%含有するZrO₂—1.5mol% (2.7mass%) Y₂O₃蒸着材を原料とし、電子ビーム物理蒸着法 (EB-PVD法) によって厚さが約300μm、(001)方向に配向性を有する気孔率約25%の遮熱コーティング層3を形成することにより、図1に示すような構造を有する比較例4に係る遮熱コーティング部材を製造した。

【0048】

(評価試験)

このように製造した各実施例および比較例に係る遮熱コーティング部材のサンプルについて、バーナーリグ試験を実施することにより、各遮熱コーティング部材の熱衝撃特性を評価した。上記バーナーリグ試験は、各高温部材としての遮熱コーティング部材の金属基材底面を水で冷却しつつ、遮熱コーティング層側を、その表面温度が1300℃となるように1時間加熱する操作と、10分間冷却する操作とを1サイクルとする加熱—冷却サイクルを繰り返して作用させ、遮熱コーティング層が剥離するまでの繰り返しサイクル数を熱サイクル寿命として測定して各遮熱コーティング部材の耐久性および信頼性を評価した。上記バーナーリグ試験の結果を下記表1に示す。

【0049】

【表1】

	Hf/Zr比	安定化剤	La ₂ O ₃ 添加量	形成方法	熱サイクル寿命
実施例1	-	4mol%Y ₂ O ₃	5mol%	EB-PVD(1蒸着材)	>500
実施例2	0.25	4mol%Y ₂ O ₃	5mol%	EB-PVD(1蒸着材)	>500
実施例3	0.5	4mol%Y ₂ O ₃	5mol%	EB-PVD(1蒸着材)	410
実施例4	0.75	4mol%Y ₂ O ₃	5mol%	EB-PVD(1蒸着材)	350
実施例5	-	4mol%Y ₂ O ₃	2mol%	EB-PVD(1蒸着材)	451
実施例6	-	4mol%Y ₂ O ₃	10mol%	EB-PVD(1蒸着材)	340
実施例7	-	4mol%Y ₂ O ₃	5mol%	EB-PVD(2蒸着材)	>500
実施例8	-	4mol%Er ₂ O ₃	5mol%	EB-PVD(1蒸着材)	>500
比較例1	-	4mol%Y ₂ O ₃	-	EB-PVD(1蒸着材)	210
比較例2	-	4mol%Y ₂ O ₃	-	APS	50
比較例3	-	4mol%Y ₂ O ₃	15mol%	EB-PVD(1蒸着材)	181
比較例4	-	1.5mol%Y ₂ O ₃	5mol%	EB-PVD(1蒸着材)	30

【0050】

上記表1に示す結果から明らかなように、所定量のLa₂O₃を含むセラミックス遮熱層を形成した各実施例に係る遮熱コーティング部材によれば、熱サイクル寿命が大幅に改善されることが判明した。一方、La₂O₃を全く含有せず、安定化ジルコニアのみから成る遮熱コーティング層3を形成した各比較例1, 2に係る遮熱コーティング部材によれば、熱サイクル寿命特性が相対的に低下することが判明した。

【0051】

また、実施例2, 3, 4を比較すれば、Zr/Hf量は0.5以下とすることが好ましいことがわかる。さらに、実施例1, 5, 6、比較例3によって、La₂O₃添加量は10mol%以下が好ましいことが判明した。さらに比較例4によって、Y₂O₃添加量(安定化剤量)が3mol%以下の場合は相の安定性が悪く、多くの单斜晶が生成して熱サイクル特性が劣化することが判明した。さらに図3は、実施例1及び比較例1に係る遮熱コーティング部材について、温度1200℃で0~50時間熱処理した後におけるセラミックス遮熱層の熱伝導率を測定した結果である。図3に示す結果から明らかなように、La₂O₃を添加することによって、初期の熱伝導率を著しく低下させることができあり、また長時間の熱処理を実施しても熱伝導率の上昇が効果的に抑制できることが判明した。なお高温度における熱伝導率の上昇は、セラミックス遮熱層の焼結による緻密化によって起こると考えられるが、La₂O₃は焼結を抑制する効果もあるため、高温での熱伝導率の上昇も抑制でき、皮膜の低熱伝導化が維持される。さらに、ZrO₂の一部をHfO₂で置換することによりさらに耐熱焼結性が向上し、熱伝導率の上昇を抑制できる。

【0052】

また図4は、実施例1および比較例1に係る遮熱コーティング部材について、セラミックス遮熱層の組織形態を比較した電子顕微鏡写真である。実施例1においては、La₂O₃が添加されていることによって、遮熱層の柱状晶内に羽毛状構造が多く導入されていることが明白である。La₂O₃添加によって母相中に酸素空孔や格子ひずみが導入され、熱伝導率が低下することも考えられるが、それらの低熱伝導化に対する寄与は30%程度であり、熱伝導率の低下は主に羽毛状構造等の欠陥が導入されたためであると考えられる。羽毛状構造が導入されたのは、La₂O₃添加によって蒸着中の拡散や焼結を抑制したためである。一方、比較例1においては、La₂O₃が添加されていないため、羽毛状構

造の発達が不十分であり、熱伝導率の低減効果も小さいことが組織形態からも判明した。

【0053】

さらに、図5は、実施例1および比較例1に係る遮熱コーティング部材について、バーナーリグ試験後におけるCoNiCrAlY合金から成る金属結合層に形成される酸化層の厚さを調査し対照したグラフである。実施例1では酸化層の厚さが小さく、酸化による被害が少ないことが確認できた。これは、実施例1におけるセラミックス遮熱層の熱伝導率が低いために、CoNiCrAlY合金製金属結合層の表面温度を、比較例1よりも低下させることができたためである。本実施例によれば、セラミックス遮熱層の低熱伝導化によって基材表面温度を低下させることができるので、皮膜剥離までの寿命を大幅に長期化することが可能になる。

【0054】

(実施例10)

実施例10として、ガスタービンエンジン用タービンブレード（金属基材1）の表面にPtAlから成る金属結合層2を施工した後、さらに、金属結合層2の表面上に、La₂O₃を5mol%含有するZrO₂-4mol% (7mass%) Y₂O₃蒸着材を原料とし、電子ビーム物理蒸着法（EB-PVD法）によって、(001)方向に配向性を有する気孔率約25%の遮熱コーティング層3を形成した遮熱コーティング設置タービンブレード（遮熱コーティング部材）を製造した。

【0055】

(比較例5)

一方、比較例5として、実施例10で使用したものと同様のタービンブレード（金属基材1）表面にPtAlから成る金属結合層2を施工した後、さらに、金属結合層2の表面上に、La成分を含有しないZrO₂-4mol% (7mass%) Y₂O₃蒸着材を原料としEB-PVD法によって、(001)方向に配向性を有する気孔率約25%の遮熱コーティング層3を形成することにより比較例5に係る遮熱コーティング設置タービンブレード（遮熱コーティング部材）を製造した。

【0056】

図6は、実施例10及び比較例5にて作製したタービンブレードを1050℃の高温ガス中に保持し、内部に冷却空気を供給して金属結合層2の表面温度を測定した結果を示すグラフである。タービンブレードに遮熱コーティング層を施工すると、ブレードの冷却孔がコーティングの堆積で小さくなり、冷却空気の流量が低下する。図6では横軸の「空気冷却減少量」として、この冷却空気の減少量をとっている。同グラフから、比較例5の場合はコーティングによる孔径の減少により、冷却空気量が低下し、金属温度が目標温度t₀を超えるため、コーティング後に孔径の再加工が必要である。これに対して、実施例10のタービンブレードでは、コーティング後においても金属部分の温度は目標温度を十分に下回ることが分かる。このことから本発明に係る遮熱コーティング層を形成した場合は、冷却孔の再加工など煩雑な工程を実施しなくても十分な低温化が実現でき、金属基材の上昇を抑えて金属基材の酸化を抑制できるので、基材からの皮膜剥離までの寿命を大幅に長期化することが可能になることが確認できた。

【図面の簡単な説明】

【0057】

【図1】EB-PVD法によってセラミックス遮熱層を形成した本発明に係る遮熱コーティング部材の一実施例の構成例を示す断面図。

【図2】溶射法によってセラミックス遮熱層を形成した従来の遮熱コーティング部材の構成例を示す断面図。

【図3】実施例1及び比較例1に係る遮熱コーティング部材について、温度1200℃で0~50時間熱処理した後におけるセラミックス遮熱層の熱伝導率を測定した結果を示すグラフ。

【図4】セラミックス遮熱層の組織形態を比較した電子顕微鏡写真。

【図5】実施例1および比較例1に係る遮熱コーティング部材について、バーナーリ

グ試験後におけるCoNiCrAlY合金から成る金属結合層に形成される酸化層の厚さを調査し対照したグラフ。

【図6】実施例10及び比較例5に係るタービンブレードの遮熱特性を比較したグラフ。

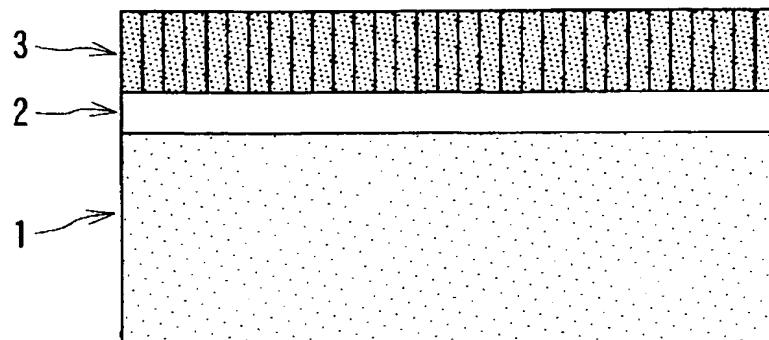
【符号の説明】

【0058】

- 1 金属機材
- 2 金属結合層
- 3 遮熱コーティング層（セラミックス遮熱層）

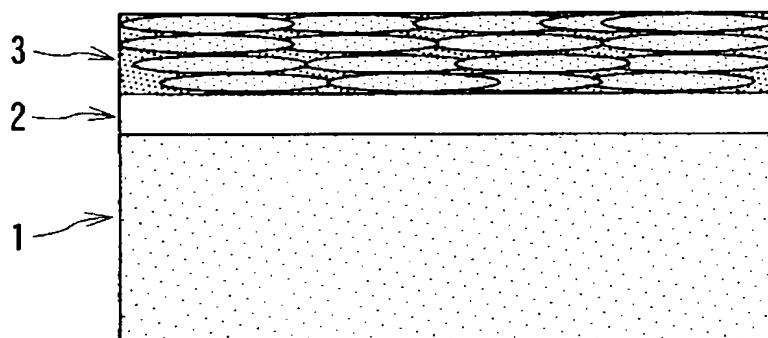
【書類名】 図面

【図 1】



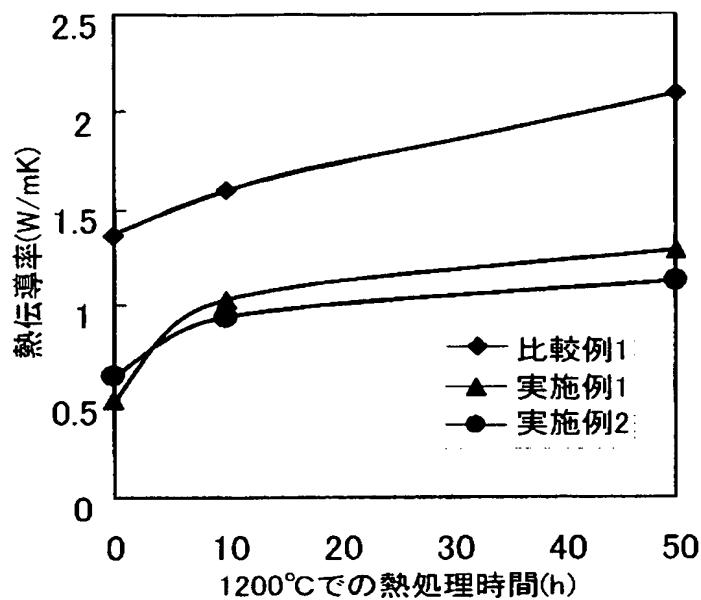
- 1 金属基材
- 2 金属結合層
- 3 遮熱コーティング

【図 2】

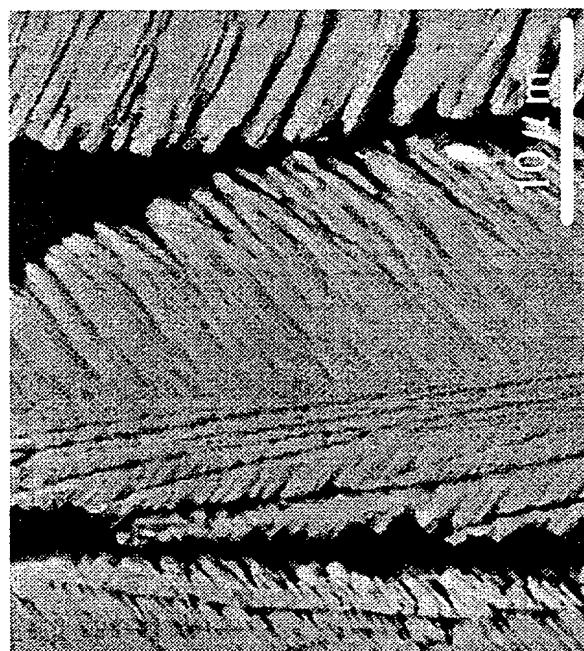


- 1 金属基材
- 2 金属結合層
- 3 遮熱コーティング

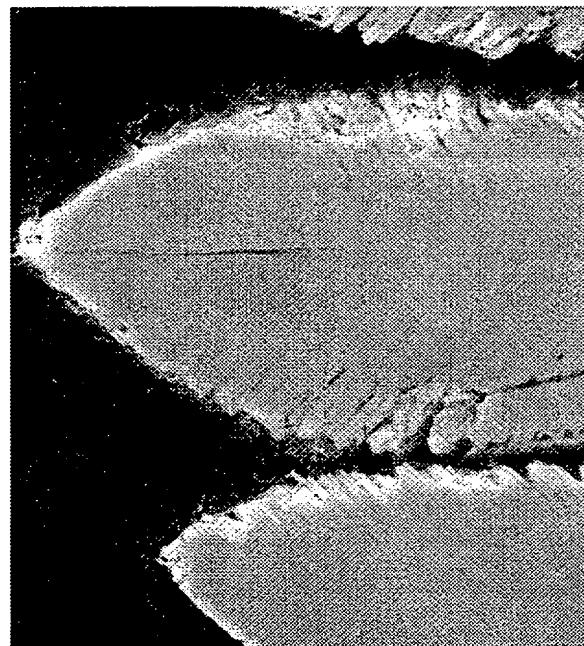
【図3】



【図4】

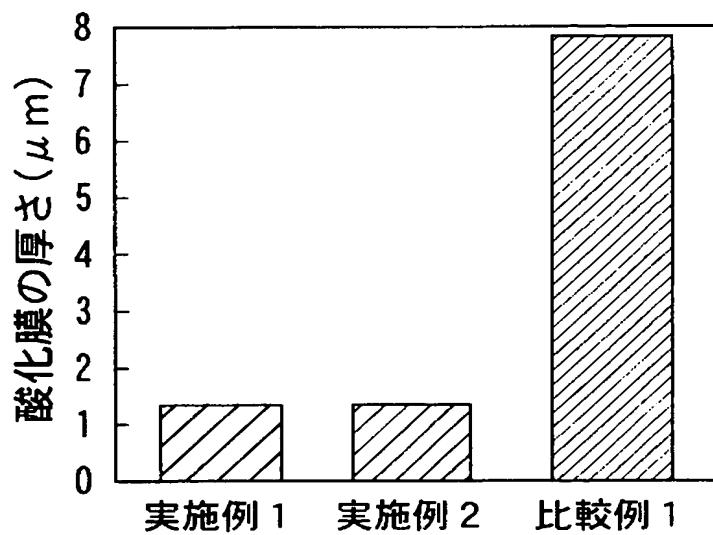


実施例1
熱伝導率 = 0.5W/mK

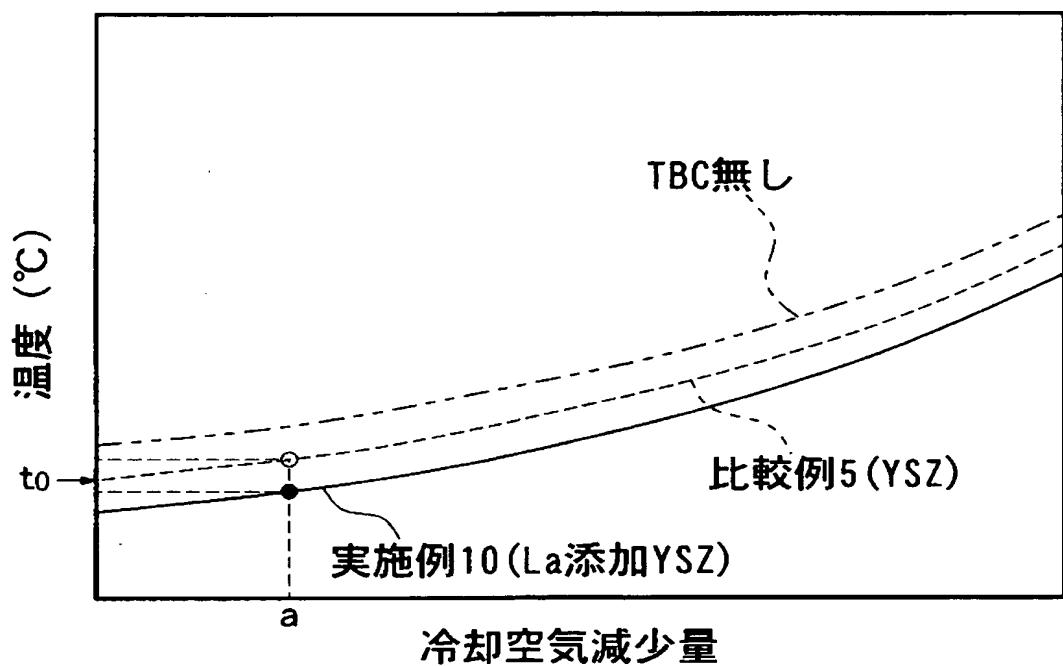


比較例1
熱伝導率 = 1.4W/mK

【図5】



【図6】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 ガスタービンやジェットエンジンなどの高温部材に適用された場合においても、セラミックス遮熱層の低熱伝導化により遮熱性能を高めるとともに焼結による劣化を抑制し、長期間にわたって優れた耐熱性および耐久性を発揮できる遮熱コーティング部材およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 金属基材1表面に金属結合層2を介して、電子ビーム物理蒸着法（E B - P V D）によって遮熱コーティング層3を形成した遮熱コーティング部材において、遮熱コーティング層3が、安定化剤を含有する安定化ジルコニア（ZrO₂）もしくは安定化ZrO₂ - HfO₂ 固溶体の柱状組織からなり、さらに酸化ランタン（La₂O₃）を0.1～10mol%含有する構成とした。安定化剤として、Y₂O₃、Er₂O₃、Gd₂O₃、Yb₂O₃、Nd₂O₃、Pr₂O₃、CeO₂、Sc₂O₃から選択される少なくとも1種を使用することが好ましい。

【選択図】 図1

特願 2004-029407

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000173522]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県名古屋市熱田区六野2丁目4番1号
氏 名 財団法人ファインセラミックスセンター

特願 2004-029407

出願人履歴情報

識別番号 [000000099]

1. 変更年月日 1990年 8月 7日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区大手町2丁目2番1号
氏 名 石川島播磨重工業株式会社